

【助成 38 -18】

硫黄の脱離を分子設計の鍵とする n 型有機半導体の可溶性前駆体の開発と 有機薄膜太陽電池への応用

研究者 名古屋大学工学部 助教 福井 識人

〔研究の概要〕

代表者は最近、独自に開発した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」に光や熱を加えると、硫黄が脱離し、代表的な n 型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化することを明らかにした。本研究ではこの「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を代表的な n 型有機半導体であるペリレンビスイミドの可溶性前駆体として活用するとともに、これを利用した有機薄膜太陽電池を開発することを目的に研究を行った。その結果、(1)「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」が熱変換型可溶性前駆体と光変換型可溶性前駆体のいずれとしても機能することを実証するとともに、(2)「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を大スケールで合成する新たな経路を確立した。加えて、研究を遂行する過程で想定外の成果にも恵まれ、論文として報告するに至った。

〔研究経過および成果〕

1. 熱変換型可溶性前駆体としての利用

代表者が創出した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」(図1)は、(1)有機溶媒に対して優れた溶解性を示すとともに、(2)光や熱によって n 型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化する。これらは可溶性前駆体に求められる条件を満たしている。そこで硫黄挿入型ペリレンビスイミドを可溶性前駆体として用い、有機薄膜トランジスタを作製することにした。

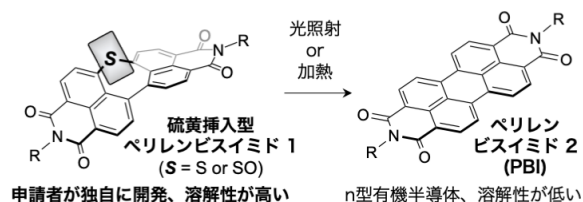


図 1. 硫黄挿入型ペリレンビスイミド

「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」のクロロホルム溶液(濃度: 5 g L⁻¹)を基盤に滴下し、これを 30 秒間、回転数 2000 rpm でスピコートした。その結果、「硫黄

挿入型ペリレンビスイミド」の薄膜が基盤上に成膜された。その後基盤を 230 度で 5 分間加熱することで、硫黄脱離反応を進行させた。最後に、得られた薄膜の上に金電極を蒸着させ、目的とする素子を得た。

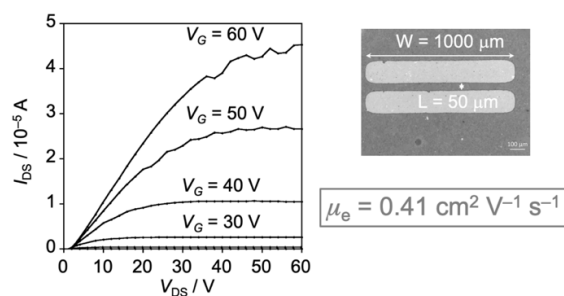


図 2. 作製した有機電界効果トランジスタの外観と素子特性

得られた素子の伝達特性を評価した(図2)。その結果、移動度が最大 0.41 cm² V⁻¹ s⁻¹ の n 型有機半導体として機能することが明らかとなった。なお、従来の真空蒸着によって成膜されたペリレンビスイミド薄膜の移動度は 0.60 cm² V⁻¹ s⁻¹ と報告されている。すなわち、真空蒸着に匹敵する移動度を溶液プロセスによ

って実現することができた。なお、素子は合計 12 個作製したが、平均の移動度は $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、偏差は $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。再現性の向上が今後の課題になると考えられる。

2. 光変換型可溶性前駆体としての利用

「1. 熱変換型可溶性前駆体としての利用」では、熱による硫黄脱離反応によって半導体薄膜が与えられることを実証した。一方、熱による変換では基盤の制約が大きく、特にプラスチックなどのフレキシブル基盤上への成膜を考慮した際には適切とは言い難い。そこで光変換によるペリレンビスイミド薄膜の作製についても検討を行なった。すると、得られた素子の移動度は $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これは熱変換の場合と比べると低い。ただし、いくつか素子を作ったところ、移動度のばらつきは熱変換と比べて低かった。

3. 多様性指向型合成法の開発

検討当初の「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」の合成経路(図 3a)は、生成物の構造多様性の拡張と合成の大スケール化には適切ではない。そこで図 3b に示す新規合成経路を開発した。これにより、工程数は7に短縮されるとともに総収率は 14%に改善した。また、大スケール化も可能で、硫黄挿入型ペリレンビスイミドを最大 1.4 g 得ることができた。また、イミド基上の置換基を最後のステップに導入することも可能となった。そこで、第一級アルキル基、第二級アルキル基、ベンジル基、フルオロアルキル基ならびにアリーール基といった様々な置換基をイミド窒素上を持つ類縁体を計 12 種類創出した。

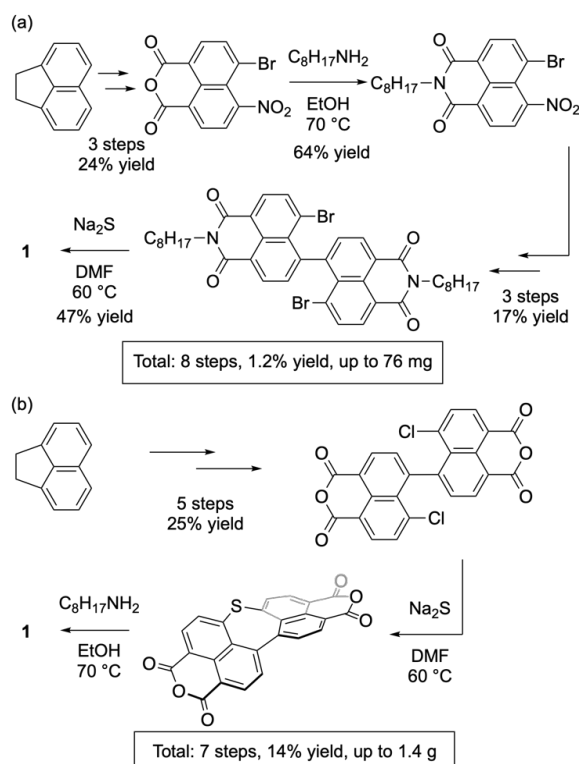


図 3. (a)最初に開発した合成経路と(b)新たに開発した合成経路

4. 想定外の成果

上記の研究を行う過程で想定外の成果として代表者は、炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発¹⁾を行った。この成果は Wiley-VCH 社発刊の *Angew. Chem. Int. Ed.*誌(2020 年インパクトファクター = 15.336)に掲載されている。

〔発表論文〕

1. M. Odajima, K. Tajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15838.